

加拿大产东北红豆杉化学成分的研究

李力更¹, 张 丽¹, 赵永明², 詹文红¹, 霍长虹¹, 史清文^{1*}

(11 河北医科大学药学院 天然药物化学教研室, 河北 石家庄 050017;

21 河北北方学院医学院 药理学系, 河北 张家口 075000)

摘 要: 目的 研究生长在加拿大的东北红豆杉 *Taxus cuspidata* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、制备薄层色谱和 HPLC 制备色谱法分离、纯化化学成分, 用一维和二维核磁共振技术鉴定化合物结构。结果 从生长在加拿大的东北红豆杉的针叶中分离得到了 10 个紫杉烷二萜类化合物, 分别鉴定为 2A, 9A 二乙酰氧基25A 桂皮酰氧基210B 羟基2紫杉烷24(20), 112 二烯213 酮(102 去乙酰基紫杉宁, $\tilde{N}$), 2A, 10B 二乙酰氧基25A 桂皮酰氧基29A 羟基2紫杉烷24(20), 112 二烯213 酮(92 去乙酰基紫杉宁, $\tilde{O}$), 2A, 9A, 10B 三乙酰氧基25A 桂皮酰氧基213A 羟基2紫杉烷24(20), 112 二烯(13 二氢紫杉宁, 132 去乙酰基紫杉宁 E, 紫杉佐匹定, $\tilde{O}$), 2A, 9A, 10B 三乙酰氧基25A 桂皮酰氧基213A 羟基213, 16 环氧2紫杉烷24(20), 112 二烯(taxezopidine J, $\tilde{O}$), 2A, 7B, 9A, 10B, 13 五乙酰氧基25A 桂皮酰氧基211A 羟基2紫杉烷24(20), 112 二烯(紫杉平, taxuspine D, $\tilde{O}$), 2A, 7A, 9A, 10B 四乙酰氧基25A 桂皮酰氧基211B 羟基212, 16 环氧2紫杉烷24(20)212 酮(紫杉吉酚, taxagifin, $\tilde{O}$), 2A, 7B, 9A, 10B, 19 五乙酰氧基25A, 11A 二羟基212, 16 环氧2紫杉烷24(20)212 酮(12 去苯甲酰基212 乙酰基紫杉宁 M, $\times$), 2A, 5B, 13A 三乙酰氧基21B, 7B, 9A, 10B 四羟基24, 20 环氧2紫杉烷2112 烯(7B, 9A, 10B 三去乙酰基212 羟基2巴卡亭 $\tilde{N}$, 南方红豆杉醇, taxumairol C, $\tilde{O}$), 4A, 10B, 13A 三乙酰氧基22A 苯甲酰氧基21B, 7B, 9A 三羟基25, 20 环氧2紫杉烷212 烯(92 二氢213 乙酰基2巴卡亭 $\tilde{O}$, $\tilde{U}$), 4A, 13A 二乙酰氧基22A 苯甲酰氧基27B, 9A, 10B, 15 四羟基25, 20 环氧211(15 y 1) 重排紫杉烷2112 烯(7, 9, 10 三去乙酰基重排巴卡亭 $\tilde{O}$, $\tilde{U}$)。结论 化合物 $\tilde{O}$ 、 $\tilde{U}$ 为首次从东北红豆杉中分离得到。化合物 $\tilde{O}$ 为首次从东北红豆杉针叶中分离得到。

关键词: 东北红豆杉; 针叶; 紫杉烷类二萜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)02-0018-06

Chemical constituents of *Taxus cuspidata* from CanadaLI L2geng¹, ZHANG Man2li¹, ZHAO Yong2ming², ZHAN Wen2bong¹,
HUO Chang2hong¹, SHI Qing2wen¹

(11 Department of Medicinal Natural Product Chemistry, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China; 21 Faculty of Pharmaceutical Sciences, Medical College of Hebei North University, Zhangjiakou 075000, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in *Taxus cuspidata* from Canada. Methods Chemical constituents were isolated by column chromatography, preparative TLC, and preparative HPLC. The structures were identified on the basis of 1D and 2D NMR spectral analyses. Results Ten taxane diterpenoids were isolated from the needles of *T. cuspidata* grown in Canada. They were identified as: 2A, 9A diacetoxyl25A cinnamoyloxy210B hydroxyl2taxa24(20), 112diene213zone (102deacetyl taxinine) ($\tilde{N}$); 2A, 10B biacetoxyl25A cinnamoyloxy29A hydroxyl2taxa24(20), 112diene213zone (92deacetyl taxinine) ($\tilde{O}$); 2A, 9A, 10B triacetoxyl25A cinnamoyloxy213A hydroxyl2taxa24(20), 112diene ($\tilde{O}$); 2A, 9A, 10B triacetoxyl25A cinnamoyloxy213A hydroxyl213, 16epoxy2taxa24(20), 112diene (taxezopidine J) ($\tilde{O}$); 2A, 7B, 9A, 10B, 13pentaacetoxyl25A cinnamoyloxy211A hydroxyl2taxa24(20), 122diene (taxuspine D) ($\tilde{O}$); 2A, 7A, 9A, 10B tetraacetoxyl25A cinnamoyloxy211B hydroxyl212, 16epoxy2taxa24(20)2ene213zone (taxagifin) ($\tilde{O}$); 2A, 7B, 9A, 10B, 19pentaacetoxyl25A, 11A dihydroxyl212, 16epoxy2taxa24(20)2ene213zone (192debenzoyl212acetyl2taxinine M) ($\times$); 2A, 5B, 13A triacetoxyl21B, 7B, 9A, 10B tetrahydroxyl24, 20epoxy2taxa211(12)2ene (taxumairol C) ($\tilde{O}$); 4A, 10B, 13A triacetoxyl22A benzoyloxy21B, 7B, 9A trihydroxyl25, 20epoxy2taxa2112ene (92dihydro213acetyl2baccatin $\tilde{O}$) ($\tilde{U}$); 4A, 13A diacetoxyl22A

¹ 收稿日期: 200820225

基金项目: 科技部 863 科研基金资助项目(2003AA2Z3527); 河北省自然科学基金资助项目(08B032)和河北省引进留学人员基金课题

作者简介: 李力更(1963), 男, 河北唐山人, 副教授, 南开大学化学系毕业, 长期从事天然药物化学的教学和科研工作。

* 通讯作者 史清文 Tel: (0311)86265634 E2mail: shiqingwen@hebmui.edu.cn

benzoyloxy-27-O, 9-A, 10-B, 15,2-tetrahydroxy-25, 20-epoxy-211-(15-y-1)-2-abeo-taxa-211-ene (7, 9, 10-tri-
deacetyl-2-abeo-baccatin Ö) (Ü) 1 Conclusion Compounds Ö and Ü are obtained from *T. cuspidata* for
the first time. Compound Ö is obtained from the needles of *T. cuspidata* for the first time.

Key words: *Taxus cuspidata* Siebl et Zucc; needles; taxane diterpenoids

由于紫杉醇对乳腺癌和卵巢癌的神奇疗效、独特的抗癌机制、新颖的结构及有限的资源,引起全世界的研究者对紫杉类化合物产生极大兴趣。人们对来自于红豆杉属植物不同种红豆杉的化学成分进行了大量的研究,以期发现新的紫杉醇的类似物,进一步开发紫杉醇的药源或寻找到新结构的抗癌活性物质。尽管已有超过 500 个紫杉烷类化合物报道^[1],但是紫杉醇的生物合成途径目前仍未完全搞清楚,而且不断有新的紫杉烷类化合物被分离得到^[2,3]。东北红豆杉 *Taxus cuspidata* Siebl et Zucc 属于红豆杉科(Taxaceae)红豆杉属(*Taxus* L.)植物,为常绿乔木或灌木,主要分布在我国长白山系及日本和朝鲜。曾有学者对东北红豆杉的化学成分及其药理作用进行了很多的研究和总结^[4,5]。笔者对生长在加拿大的东北红豆杉进行了化学成分的研究,从其针叶的甲醇提取物中分离得到了 10 个紫杉烷二萜类化合物,通过¹H NMR和²D NMR等波谱分析,确定其结构分别为: 2A, 9A, 10B-二乙酰氧基-25A, 20-桂皮酰氧基-11B-羟基-2-紫杉烷-24(20), 11,2-二烯-13,2-酮(10-去乙酰基紫杉宁, Ñ)、2A, 10B-二乙酰氧基-25A, 20-桂皮酰氧基-29A-羟基-2-紫杉烷-24(20), 11,2-二烯-13,2-酮(9-去乙酰基紫杉宁, Ö)、2A, 9A, 10B-三乙酰氧基-25A, 20-桂皮酰氧基-213A-羟基-2-紫杉烷-24(20), 1,2-二烯(1,3-二氢紫杉宁, 1,3-去乙酰基紫杉宁 E, Ó)、2A, 9A, 10B-三乙酰氧基-25A, 20-桂皮酰氧基-213A-羟基-213, 16-环氧-2-紫杉烷-24(20), 11,2-二烯(taxezopidine J, Ô)、2A, 7B, 9A, 10B, 13,2-五乙酰氧基-25A, 20-桂皮酰氧基-11A-羟基-2-紫杉烷-24(20), 12,2-二烯(taxuspine D, Õ)、2A, 7A, 9A, 10B-四乙酰氧基-25A, 20-桂皮酰氧基-211B-羟基-212, 16-环氧-2-紫杉烷-24(20)-2-烯-21,2-酮(taxagifine, Ö)、2A, 7B, 9A, 10B, 1,2-五乙酰氧基-25A, 11A-二羟基-212, 16-环氧-2-紫杉烷-24(20)-2-烯-13,2-酮(19-去苯甲酰基-219-乙酰基紫杉宁 M, ×)、2A, 5B, 13A-三乙酰氧基-21B, 7B, 9A, 10B-四羟基-24, 20-环氧-2-紫杉烷-21,2-烯(7B, 9A, 10B-三去乙酰基-21B-羟基-2-巴卡亭 Ñ, taxumairol C, Ø)、4A, 10B, 13A-三乙酰氧基-22A-苯甲酰氧基-21B, 7B, 9A-三羟基-25, 20-环氧-2-紫杉烷-21,2-烯(9,2-二氢-213,2-乙酰基-2-巴卡亭 Ó, Ü)、4A, 13A-二乙酰氧基-22A-苯甲酰氧基-27B, 9A, 10B, 15,2-四羟基-25, 20-环氧-211-(15-y-1)重排紫杉烷

11,2-烯(7, 9, 10,2-三去乙酰基重排巴卡亭 Ö, Ü)。其中化合物 Ö、Ü 为首次从东北红豆杉中分离得到,化合物 Ó 为首次从东北红豆杉针叶中分离得到。

1 仪器和材料

柱色谱用硅胶为中国青岛海洋化学集团生产, 230~400 目。其他所用试剂均为分析纯。制备用 TLC 厚度为 0.25 或 0.5 mm 厚的 Merk 公司生产的硅胶 F₂₅₄, 未活化, 展开后首先在紫外灯(254 nm)下观察斑点, 然后将 TLC 浸入 10% H₂SO₄ 再加热 5 min 后在紫外-可见仪下观察斑点。核磁仪为 Bruker Avance DRX) 500, 室温下测定, 溶剂为 CDCl₃。¹H NMR 和¹³C NMR 的一维核磁谱(1D)应用 Bruker Avance DRX) 500 核磁仪在标准条件下分别在 500 MHz 和 125 MHz 下测定。¹H NMR 和¹³C NMR 的二维核磁数据即 HMQC 和 HMBC 应用标准 Bruker 脉冲测定程序。

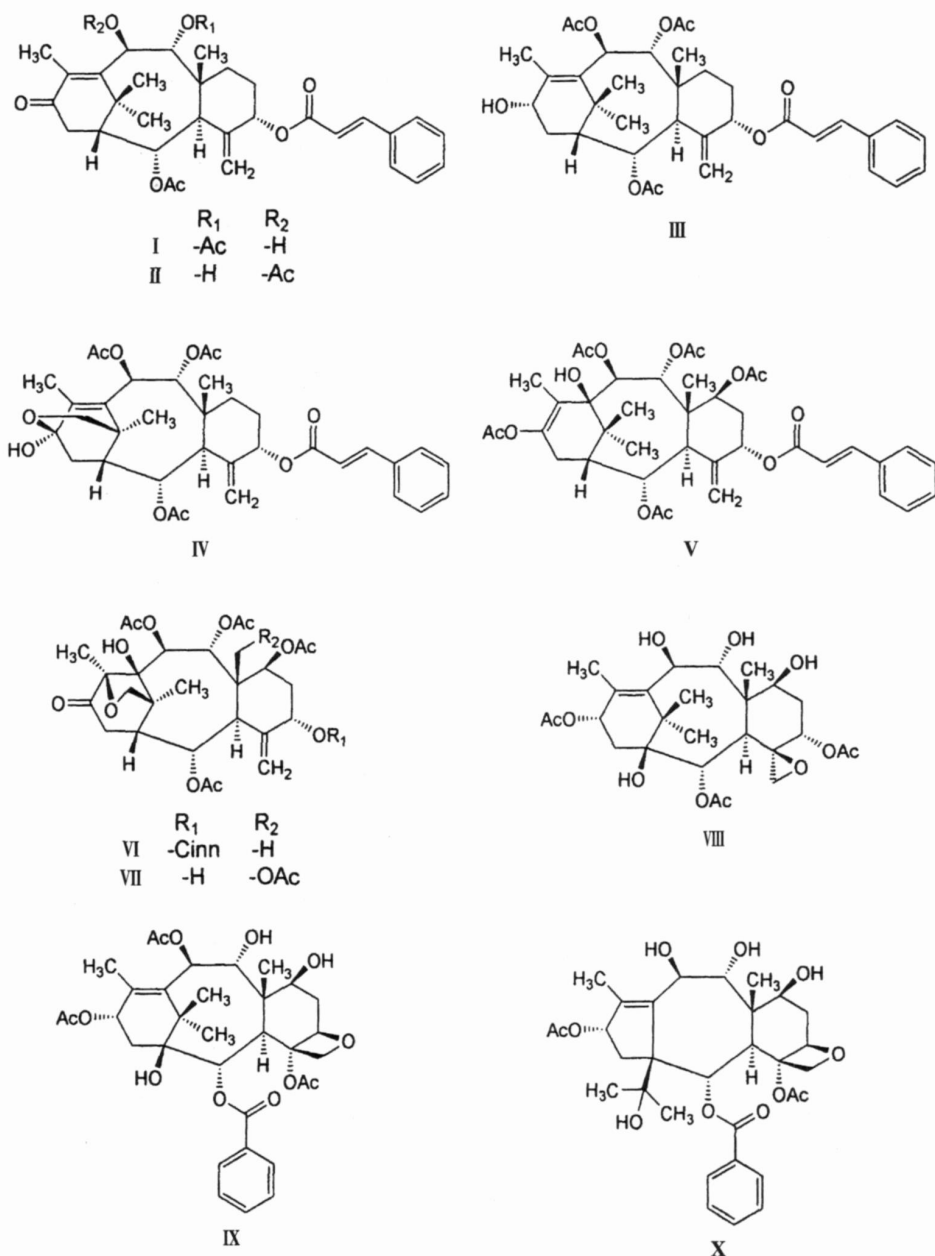
加拿大东北红豆杉的针叶 2003 年采于加拿大魁北克地区。植物标本保存在加拿大蒙特利尔植物园标本室。

2 提取与分离

取干燥的加拿大产东北红豆杉针叶 21.3 kg, 用甲醇在室温下浸泡提取, 减压浓缩提取液, 浓缩物用饱和的盐水溶解, 加入正己烷萃取以除去油脂类成分, 然后再用二氯甲烷萃取, 合并二氯甲烷萃取液, 用无水硫酸钠干燥, 滤过后进行蒸发浓缩得到黑绿色的二氯甲烷萃取浓缩物。取二氯甲烷萃取浓缩物 20 g 反复进行硅胶柱色谱、制备硅胶 TLC、制备 HPLC 等分离、纯化, 得到 10 个化合物(分别标记为 Ñ~Ü), 结构式见图 1。

3 结构鉴定

化合物 Ñ: 白色粉末。¹H NMR (CDCl₃) δ 7.175~7.138 (4H, m, 3c₂phyl), 7.164 (1H, d, J=16 Hz, H_{23c}), 6.143 (1H, d, J=16 Hz, H_{22c}), 5.174 (1H, d, J=10 Hz, H₂₉), 5.152 (1H, dd, J=6.4, 2 Hz, H₂₂), 5.133 (1H, overlap, H₂₅), 5.131 (1H, overlap, s, H_{220a}), 5.101 (1H, d, J=10 Hz, H₂₁₀), 4.183 (1H, s, H_{220b}), 3.139 (1H, d, J=6.4 Hz, H₂₃), 2.184 (1H, dd, J=20, 7 Hz, H_{214a}), 2.141 (1H, overlap, d, J=20 Hz, H_{214b}), 2.120 (1H, dd, J=7, 2

图 1 化合物 $\tilde{N}$ ~ $\hat{U}$ 的结构式Fig 1 Chemical structures of compounds $\tilde{N}$) $\hat{U}$

H_z, H21), 2l 16(3H, s, C20Ac), 2l 11(3H, s, H2 18), 2l 05(3H, s, C20Ac), 1l 98(1H, H26a), 1l 81 (3H, s, H217), 1l 75(1H, H27a), 1l 74(1H, H26b), 1l 64(1H, H27b), 1l 23(3H, s, H216), 0l 92(3H, s, H219)。¹³C2NMR (CDCl₃) D 200l 1 (C213), 172l 0 (22乙酰氧基上的羰基 C), 170l 0(92乙酰氧基上的羰基 C), 166l 6(C21c), 154l 8(C211), 146l 0(C23c), 142l 2(C24), 135l 7(C212), 135 ~ 128(6C, phyl), 118l 2(C22c), 117l 2(C220), 79l 2(C29), 78l 4(C25), 72l 1(C210), 69l 5(C22), 48l 7(C21), 44l 2(C28), 43l 0(C23), 37l 9(C215), 37l 4(C216), 35l 9(C214),

28l 3(C26), 27l 2(C27), 25l 3(C217), 21l 2(92乙酰氧基上的甲基 C), 20l 9(22乙酰基氧基上的甲基 C), 17l 7(C219), 13l 9(C218)。与文献报道数据一致^[6]。

化合物 $\hat{U}$: 白色粉末。¹H2NMR (CDCl₃) D 7l 75~ 7l 38(4H, m, phyl), 7l 64(1H, d, J = 16 H_z, H23c), 6l 43(1H, d, J = 16 H_z, H22c), 5l 82(1H, d, J = 9l 6 H_z, H210), 5l 48(1H, dd, J = 6l 1, 1l 6 H_z, H22), 5l 33(1H, overlap, H25), 5l 31(1H, s, H2 20a), 4l 86(1H, s, H220b), 4l 30(1H, d, J = 9l 6 H_z, H29), 3l 37(1H, d, J = 6l 1 H_z, H23), 2l 81(1H, dd, J = 20, 7 H_z, H214a), 2l 41(1H, d, J = 20 H_z, H2

14b), 21 27(3H, s, H218), 21 14(1H, overlap, H21), 21 13(3H, s, C22OAc), 21 06(3H, s, C102OAc), 11 98(1H, H26a), 11 85(1H, H27a), 11 73(1H, H26b), 11 63(3H, s, H217), 11 56(1H, H27b), 11 13(3H, s, H216), 11 11(3H, s, H219)。¹³C2NMR(CDCl₃) δ 199 9(C213), 170 15(22乙酰氧基上的羰基 C), 170 1(102乙酰氧基上的羰基 C), 166 6(C21c), 151 9(C211), 146 0(C23c), 142 5(C24), 137 8(C212), 136~128(6C, phyl), 118 2(C22c), 116 7(C220), 78 4(C25), 76 7(C210), 75 4(C29), 69 6(C22), 48 6(C21), 45 0(C28), 43 0(C23), 37 9(C215), 36 9(C216), 35 9(C214), 28 3(C26), 26 0(C27), 25 5(C217), 13 9(C218), 17 7(C219)。与文献报道数据基本一致^[7]。

化合物 $\hat{0}$: 白色结晶。¹H2NMR(CDCl₃) δ 7 72(1H, d, J=16 Hz, H23c), 7 6~7 3(5H, m, phyl), 6 85(1H, d, J=16 Hz, H22c), 6 03(1H, d, J=101 5 Hz, H210), 5 95(1H, s, H220b), 5 86(1H, d, J=101 4 Hz, H29), 5 47(1H, dd, J=61 4, 21 0 Hz, H22), 5 41(1H, t, J=21 5 Hz, H25), 5 38(1H, s, H220a), 4 56(1H, br dd, J=101 0, 51 4 Hz, H213), 3 35(1H, d, J=61 5 Hz, H23), 2 69(1H, dt, J=15 8, 9 6 Hz, H214a), 2 31(3H, s, H218), 2 04(3H, s, C22OAc), 2 04(3H, s, C20OAc), 2 00(3H, s, C102OAc), 1 98(1H, overlap, m, H26a), 1 84(1H, d, J=81 8 Hz, H21), 1 78(2H, overlap, m, H27), 1 76(1H, m, H26b), 1 70(3H, s, H217), 1 59(1H, dd, J=15 6, 51 6 Hz, H214b), 0 99(3H, s, H216), 0 90(3H, s, H219)。¹³C2NMR(CDCl₃) δ 170 0(102乙酰氧基上的羰基 C), 169 7(22乙酰氧基上的羰基 C), 169 7(22乙酰氧基上的羰基 C), 166 1(C21c), 145 3(C23c), 141 9(C24), 141 5(C212), 135~128(6C, phyl), 132 5(C211), 118 4(C220), 117 9(C22c), 79 0(C25), 76 6(C29), 72 8(C210), 71 5(C22), 67 6(C213), 48 0(C21), 43 9(C23), 44 5(C28), 37 2(C215), 32 5(C214), 31 9(C216), 28 0(C26), 27 2(C27), 26 1(C217), 20 7(22乙酰氧基上的甲基 C), 20 7(92乙酰氧基上的甲基 C), 20 7(102乙酰氧基上的甲基 C), 17 8(C219), 15 8(C218)。与文献报道数据一致^[8]。该化合物为首次从东北红豆杉针叶中分离得到。

化合物 $\hat{0}$: 白色结晶。¹H2NMR(CDCl₃) δ 7 70(1H, d, J=16 Hz, H23c), 7 6~7 3(5H, m, phyl), 6 69(1H, d, J=16 Hz, H22c), 6 09(1H, d,

J=01 6 Hz, H210), 5 71(1H, d, J=101 6 Hz, H29), 5 47(1H, dd, J=51 7, 11 7 Hz, H22), 5 40(1H, brt, H25), 5 37(1H, s, H220a), 4 93(1H, s, H220b), 3 49(1H, d, J=71 9 Hz, H216a), 3 13(1H, d, J=51 5 Hz, H23), 3 10(1H, overlap, d, J=81 1 Hz, H216b), 2 81(1H, br s, C132OH), 2 28(3H, s, H218), 2 13(1H, overlap, s, H21), 2 06(3H, s, C22OAc), 2 04(3H, s, C92OAc), 2 03(1H, overlap, m, H214a), 2 02(1H, overlap, m, H26a), 1 98(3H, s, C102OAc), 1 79(2H, overlap, m, H27), 1 78(1H, overlap, m, H26b), 1 73(1H, dd, J=131 7, 21 4 Hz, H214b), 1 52(3H, s, H217), 0 92(3H, s, H219)。¹³C2NMR(CDCl₃) δ 170 0(22乙酰氧基上的羰基 C), 169 5(92乙酰氧基上的羰基 C), 169 3(102乙酰氧基上的羰基 C), 166 1(C21c), 145 2(C23c), 141 7(C24), 141 4(C212), 135~128(6C, phyl), 130 6(C211), 118 2(C22c), 117 7(C220), 96 0(C213), 78 7(C25), 76 1(C29), 74 3(C216), 69 8(C22), 69 6(C210), 48 3(C21), 43 7(C28), 42 5(C23), 37 4(C215), 35 2(C214), 28 0(C26), 27 7(C27), 20 9(92乙酰氧基上的甲基 C), 20 7(102乙酰氧基上的甲基 C), 20 4(22乙酰氧基上的甲基 C), 17 4(C219), 17 2(C217), 11 8(C218)。与文献报道数据一致^[9]。

化合物 $\hat{0}$: 白色粉末。¹H2NMR(CDCl₃) δ 7 69(1H, d, J=16 Hz, H23c), 7 6~7 3(5H, m, phyl), 6 44(1H, d, J=16 Hz, H22c), 5 79(1H, br d, J=61 7 Hz, H22), 5 58(1H, d, J=41 8 Hz, H210), 5 33(1H, br t, J=81 3 Hz, H25), 5 19(1H, s, H220a), 5 06(1H, s, H220b), 4 83(1H, d, J=41 8 Hz, H29), 4 82(1H, overlap, dd, J=101 3, 81 3 Hz, H27), 3 67(1H, d, J=61 7 Hz, H23), 2 56(1H, ddd, J=181 6, 71 9, 21 1 Hz, H214a), 2 36(1H, d, J=181 6 Hz, H214b), 2 19(3H, s, C22OAc), 2 18(3H, s, C72OAc), 2 09(2H, overlap, m, H26), 2 00(3H, s, C20OAc), 1 99(3H, s, C102OAc), 1 95(3H, s, C132OAc), 1 87(1H, br d, J=81 0 Hz, H21), 1 56(3H, br s, H218), 1 52(3H, s, H219), 1 24(3H, s, H217), 1 16(3H, s, H216)。¹³C2NMR(CDCl₃) δ 170 5(92乙酰氧基上的羰基 C), 170 4(12乙酰氧基上的羰基 C), 170 0(72乙酰氧基上的羰基 C), 169 3(102乙酰氧基上的羰基 C), 168 5(22乙酰氧基上的羰基 C), 165 2(C21c), 144 9(C23c), 144 1(C213), 142 3(C24), 135~128(6C, phyl), 124 1(C212), 117 6(C22c), 110 8(C220), 78 5(C2

11), 761 6(C210), 741 5(C29), 701 2(C27), 681 2(C2), 671 3(C25), 501 4(C21), 431 1(C28), 411 3(C215), 401 8(C23), 321 5(C26), 311 3(C216), 251 8(C214), 241 0(C217), 211 4(92乙酰氧基上的甲基 C), 211 1(132乙酰氧基上的甲基 C), 211 1(72乙酰氧基上的甲基 C), 201 5(102乙酰氧基上的甲基 C), 201 5(22乙酰氧基上的甲基 C), 141 7(C219), 111 5(C218)。与文献报道数据一致^[10]。

化合物 ǒ: 白色结晶。¹H2NMR(CDCl₃) δ 71 9~ 71 3(5H, m, phyl), 71 81(1H, d, J = 16 Hz, H2 3c), 61 91(1H, d, J = 16 Hz, H22c), 51 52(1H, dd, J = 91 3, 11 2 Hz, H22), 51 49(1H, br t, J = 21 9 Hz, H25), 51 44(1H, s, H220a), 51 40(1H, overlap, m, H27), 51 40(1H, d, J = 31 2 Hz, H210), 41 94(1H, d, J = 31 2 Hz, H29), 41 60(1H, s, H220b), 41 19(1H, d, J = 81 0 Hz, H216a), 41 14(1H, s, C1 2OH), 31 68(1H, d, J = 71 8 Hz, H216b), 31 40(1H, d, J = 91 0 Hz, H23), 31 01(1H, dd, J = 181 5, 111 7 Hz, H2 14a), 21 57(1H, d, J = 181 5 Hz, H214b), 21 35(1H, br d, J = 111 7 Hz, H21), 21 23(1H, ddd, J = 141 1, 61 1, 21 4 Hz, H26a), 21 13(3H, s, C22OAc), 21 11(3H, s, C72OAc), 21 02(3H, s, C92OAc), 11 96(3H, s, C102OAc), 11 67(1H, ddd, J = 141 4, 101 5, 31 9 Hz, H26b), 11 53(3H, s, H217), 11 21(3H, s, H218), 11 10(3H, s, H219)。¹³C2NMR(CDCl₃) δ 2041 8(C2 13), 1721 4(92乙酰氧基上的羰基 C), 1691 8(102乙酰氧基上的羰基 C), 1681 4(72乙酰氧基上的羰基 C), 1681 3(22乙酰氧基上的羰基 C), 1661 5(C21c), 1451 9(C23c), 1401 3(C24), 135~ 128(6C, phyl), 1181 2(C22c), 1151 6(C220), 911 7(C212), 801 2(C2 11), 821 1(C216), 761 2(C29), 741 3(C25), 731 8(C2 10), 681 6(C22), 681 2(C27), 491 7(C215), 491 3(C2 1), 461 3(C28), 391 6(C23), 371 1(C26), 351 1(C214), 211 5(72乙酰氧基上的甲基 C), 211 4(102乙酰氧基上的甲基 C), 201 8(92乙酰氧基上的甲基 C), 201 7(22乙酰氧基上的甲基 C), 151 7(C217), 131 7(C2 19), 111 9(C218)。与文献报道数据一致^[11]。

化合物 ×: 白色粉末。¹H2NMR(CDCl₃) δ 61 16(1H, dd, J = 101 2, 21 5 Hz, H22), 51 47(1H, d, J = 21 8 Hz, H29), 51 44(1H, overlap, dd, J = 101 6, 61 1 Hz, H27), 51 30(1H, s, H220a), 51 29(1H, d, J = 21 8 Hz, H210), 41 44(1H, s, H220b), 41 39(1H, d, H219a), 41 37(1H, overlap, d, H25), 41 25(1H, overlap, d, H219b), 41 18(1H, d, J = 81 2 Hz, H2

16a), 31 69(1H, d, J = 81 2 Hz, H216b), 31 63(1H, d, J = 101 2 Hz, H23), 21 99(1H, dd, J = 191 1, 121 2 Hz, H214a), 21 69(1H, d, J = 191 4 Hz, H214b), 21 41(1H, br d, J = 12 Hz, H21), 21 18(3H, s, C22 OAc), 21 15(1H, overlap, m, H26a), 21 10(6H, s, C72OAc, C82OAc), 11 98(3H, s, C92OAc), 11 95(3H, s, C102OAc), 11 61(1H, overlap, m, H26b), 11 58(3H, overlap, s, H217), 11 17(3H, s, H218)。¹³C2NMR(CDCl₃) δ 2041 3(C213), 1721 1(72乙酰氧基上的羰基 C), 1701 3(22乙酰氧基上的羰基 C), 1691 8(92乙酰氧基上的羰基 C), 1681 5(82乙酰氧基上的羰基 C), 1681 0(102乙酰氧基上的羰基 C), 1441 4(C24), 1121 8(C220), 911 2(C212), 821 2(C2 16), 801 1(C211), 721 6(C25), 701 3(C29), 691 4(C2 2), 681 4(C27), 641 0(C210), 611 4(C219), 491 5(C2 15), 491 0(C28), 481 8(C21), 391 2(C26), 381 3(C23), 331 9(C214), 211 3(92乙酰氧基上的甲基 C), 211 1(102乙酰氧基上的甲基 C), 201 7(22乙酰氧基上的甲基 C), 201 6(72乙酰氧基上的甲基 C, 82乙酰氧基上的甲基 C), 141 9(C217), 121 1(C218)。与文献报道数据基本一致^[12]。

化合物 ǒ: 白色粉末。¹H2NMR(CDCl₃) δ 51 36(1H, br s, H22), 31 23(1H, br s, H23), 41 25(1H, br s, H25), 21 00(1H, overlap, H26a), 11 95(1H, overlap, H26b), 41 19(1H, dd, J = 121 8, 31 9 Hz, H27), 41 47(1H, d, J = 91 8 Hz, H29), 41 86(1H, d, J = 91 8 Hz, H210), 61 02(1H, br t, J = 81 3 Hz, H213), 21 55(1H, dd, J = 151 6, 101 7 Hz, H2 14a), 11 84(1H, d, J = 141 7, 61 8 Hz, H214b), 11 28(3H, overlap, s, H216), 11 58(3H, s, H217), 11 97(3H, s, H218), 11 28(3H, overlap, s, H219), 31 46(1H, d, J = 41 5 Hz, H220a), 21 35(1H, d, J = 41 7 Hz, H220b), 21 16(3H, s, C22OAc), 21 09(3H, s, C52 OAc), 21 05(3H, s, C132OAc)。¹³C2NMR(CDCl₃) δ 1691 8(52乙酰氧基上的羰基 C), 1691 6(132乙酰氧基上的羰基 C), 1681 7(22乙酰氧基上的羰基 C), 1381 2(C211), 1371 5(C212), 801 5(C29), 771 8(C25), 761 0(C21), 721 7(C22), 721 5(C210), 711 1(C213), 691 4(C27), 581 5(C24), 491 6(C220), 441 0(C28), 431 2(C215), 391 7(C23), 381 3(C214), 311 5(C26), 281 2(C216), 211 5(22乙酰氧基上的甲基 C), 211 3(C217), 211 2(52乙酰氧基上的甲基 C), 201 8(132乙酰氧基上的甲基 C), 151 7(C218), 131 8(C219)。与文献报道数据基本一致^[13]。该化合物为首次从东

北红豆杉中分离得到。

化合物 $\hat{U}$: 白色粉末。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.1~7.4(5H, phyl), 6.15(1H, overlap, m, H213), 6.15(1H, d, J = 10.8 Hz, H210), 5.82(1H, d, J = 6.3 Hz, H22), 4.94(1H, d, J = 9.0 Hz, H25), 4.61(1H, d, J = 10.8 Hz, H29), 4.42(1H, dd, J = 10.0, 7.8 Hz, H27), 4.31(1H, d, J = 8.0 Hz, H220a), 4.15(1H, d, J = 8.0 Hz, H220b), 3.19(1H, br d, J = 6.1 Hz, H23), 2.64(1H, m, H26a), 2.29(3H, s, C42OAc), 2.21(1H, overlap, m, H214a), 2.20(1H, overlap, m, H214b), 2.19(3H, s, C102OAc), 2.14(3H, s, C132OAc), 1.91(3H, br s, H218), 1.67(3H, overlap, s, H219), 1.67(3H, overlap, s, H217), 1.85(1H, m, H26b), 1.25(3H, s, H216)。 ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 170.3(102乙酰氧基上的羰基 C), 170.3(132乙酰氧基上的羰基 C), 169.6(42乙酰氧基上的羰基 C), 167.0(22苯甲酰基上的羰基 C), 140.2(C212), 133.9(C211), 134~128(6C, phyl), 83.8(C25), 81.8(C24), 78.5(C21), 77.2(C29), 76.2(C220), 73.5(C22), 72.5(C27), 72.5(C210), 69.5(C213), 45.9(C23), 42.4(C215), 42.0(C28), 35.9(C26), 35.3(C214), 27.6(C216), 22.3(42乙酰氧基上的甲基 C), 22.0(C217), 21.0(102乙酰氧基上的甲基 C), 21.0(132乙酰氧基上的甲基 C), 14.6(C218), 12.6(C219)。与文献报道数据基本一致^[14, 15]。

化合物 $\hat{U}$: 白色结晶。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.5~7.2(5H, phyl), 6.11(1H, d, J = 7.6 Hz, H2), 5.72(1H, t, J = 7.5 Hz, H213), 4.96(1H, d, J = 8.5 Hz, H25), 4.52(1H, overlap, H29), 4.52(1H, overlap, H210), 4.46(1H, d, J = 7.9 Hz, H220a), 4.23(1H, t, J = 8.8 Hz, H27), 4.11(1H, d, J = 7.7 Hz, H220b), 2.92(1H, d, J = 7.6 Hz, H23), 2.59(1H, overlap, m, H26a), 2.30(1H, dd, J = 14.5, 7.3 Hz, H214a), 2.16(3H, s, C42OAc), 2.13(3H, s, C132OAc), 1.89(1H, overlap, m, H26b), 1.86(1H, overlap, m, H214b), 1.82(3H, s, H218), 1.76(3H, s, H219), 1.12(3H, s, H216), 1.09(3H, s, H217)。 ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 170.5(132乙酰氧基上的羰基 C), 169.2(42乙酰氧基上的羰基 C), 144.8(C212), 137.5(C211), 134~128(6C, phyl), 84.6(C25), 80.8(C29), 79.0(C213), 75.8(C215), 74.5(C220), 71.7(C27), 69.7(C210), 68.9(C21), 68.2(C22), 44.8(C23), 39.7(C28), 36.7(C214),

35.7(C26), 27.6(C216), 24.3(C217), 21.9(42乙酰氧基上的甲基 C), 21.0(132乙酰氧基上的甲基 C), 12.0(C219), 11.3(C218)。与文献报道数据基本一致^[16]。该化合物为首次从东北红豆杉中分离得到。

化合物 $\hat{N}$ ~ $\times$ 、 $\hat{U}$ 曾有文献报道从东北红豆杉中分离得到^[1, 4, 5, 17], 化合物 $\hat{O}$ 、 $\hat{U}$ 分别从美丽红豆杉、欧洲红豆杉中得到^[11, 17], 但为首次从东北红豆杉中分离得到。

参考文献:

- [1] Baloglu E, Kingston D G II The taxane diterpenoids [J] J Nat Prod, 1999, 62: 1442-1472
- [2] Wang F S, Peng L Y, Zhao Y, et al Three new oxetan containing taxoids from *Taxus chinensis* [J] J Nat Prod, 2004, 67: 902-907
- [3] Shen Y C, Cheng K C, Lin Y C, et al Three new taxane diterpenoids from *Taxus sumatrana* [J] J Nat Prod, 2005, 68: 902-931
- [4] 王春霖, 曹聪梅, 张 丽, 等1 紫杉烷类化合物的研究进展 [J] 河北医药, 2005, 27(9): 684-688
- [5] 曹聪梅, 李作平, 史清文1 东北红豆杉的化学成分和药理作用研究进展 [J] 天然产物研究与开发, 2006, 18(2): 332-342
- [6] Shi Q W, Oritani T, Horiguchi T, et al Four novel taxane diterpenoids from the needles of Japanese yew, *Taxus cuspidata* [J] Biosci Biotechnol Biochem, 1999, 63: 924-929
- [7] Sakai J, Sasaki H, Kosugi K, et al Two taxoids *Taxus cuspidata* as modulators of multidrug resistant tumor cells [J] Heterocycles, 2001, 54: 999-1009
- [8] Shi Q W, Oritani T, Zhao D, et al Three new taxoids from the seeds of Japanese Yew, *Taxus cuspidata* [J] Planta Med, 2000, 66: 294-299
- [9] Shigemori H, Sakurai C A, Hosoyama H, et al Taxezopidines J, K and L, new taxoids from *Taxus cuspidata* inhibiting Ca^{2+} induced depolymerization of microtubules [J] Tetrahedron, 1999, 55: 2553-2558
- [10] Kobayashi J, Hosoyama H, Shigemori H, et al Taxuspine D, a new taxane diterpene from *Taxus cuspidata* with potent inhibitory activity against Ca^{2+} induced depolymerization of microtubules [J] Experientia, 1995, 51: 592-595
- [11] Yoshizaki F, Fukuda M, Hisamichi S, et al Structure of taxane diterpenoids from the seeds of Japan yew (*Taxus cuspidata*) [J] Chem Pharm Bull, 1998, 36: 2092-2102
- [12] Barboni L, Gariboldi P, Torregiani E, et al Minor taxoids from *Taxus wallichiana* [J] J Nat Prod, 1995, 58: 934-939
- [13] Shen Y C, Chen C Y1 Taxanes from the roots of *Taxus mairei* [J] Phytochemistry, 1997, 44(8): 1527-1533
- [14] Morita H, Gonda A, Wei L, et al 3D QSAR analysis of taxoids from *Taxus cuspidata* var. *nana* by comparative molecular field approach [J] Bioorg Med Chem Lett, 1997, 7: 2382-2392
- [15] Gunawardana G P, Premachandran U, Burres N S, et al Isolation of 92dihydro-21-acetyl-baccatin III from *Taxus canadensis* [J] J Nat Prod, 1992, 55: 1682-1689
- [16] Appendino G, Cravotto G, Enri R, et al Rearranged taxanes from *Taxus baccata* [J] Phytochemistry, 1994, 36: 402-411
- [17] Parmer V S, Jha A, Bish K S, et al Constituents of the yew trees [J] Phytochemistry, 1999, 50: 1262-1304